

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 décembre 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/92415 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 63/00, 53/00

(74) Mandataire : NEEL, Henry; ATOFINA, Département  
Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10,  
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/01517

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 17 mai 2001 (17.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/07024 31 mai 2000 (31.05.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : COURT,  
François [FR/FR]; Village de l'Eglise, F-27470 Fontaine  
l'Abbé (FR). LEIBLER, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue de  
Lamballe, F-75016 Paris (FR). PASCAULT, Jean-Pierre  
[FR/FR]; 40, rue Château-Gaillard, F-69100 Villeurbanne  
(FR). RITZENTHALER, Sophie [FR/FR]; 2, rue Lamar-  
tine, F-69740 Genas (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: THERMOSET MATERIALS WITH IMPROVED IMPACT RESISTANCE

(54) Titre : MATERIAUX THERMODURS A TENUE AU CHOC AMELIOREE

(57) Abstract: The invention concerns a thermoset material with improved impact resistance comprising: 99 to 20 % of a thermoset resin, 1 to 80 % of an impact modifier including at least a copolymer selected among S-B-M, B-M and M-B-M block copolymers wherein: each block is bound to the other by a covalent bond or by an intermediate molecule bound to one of the blocks by a covalent bond and to the other block by another covalent block; M is a PMMA homopolymer or copolymer comprising at least 50 wt. % of methyl methacrylate; B is incompatible with the thermoset resin and with the block M and its glass transition temperature T<sub>g</sub> is less than the working life of the thermoset material; S is incompatible with the thermoset resin, the block B and the block M and its T<sub>g</sub> or melting point T<sub>f</sub> is higher than the T<sub>g</sub> of B; S is advantageously polystyrene and B polybutadiene. Advantageously the thermoset resin is derived from the reaction of a thermosetting epoxy resin and a hardener.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau thermodur à tenue au choc améliorée comprenant: - 99 à 20% d'une résine thermodure, - 1 à 80% d'un modifiant choc comprenant au moins un copolymère choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels: . chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, . M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle, . B est incompatible avec la résine thermodure et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse T<sub>g</sub> est inférieure à la temp d'utilisation du matériau thermodur, . S est incompatible avec la résine thermodure, le bloc B et le bloc M et sa T<sub>g</sub> ou sa température de fusion T<sub>f</sub> est supérieure à la T<sub>g</sub> de B. S est avantageusement du polystyrène et B du polybutadiène. Avantageusement la résine thermodure provient de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur.

WO 01/92415 A1

## MATÉRIAUX THERMODURS À TENUE AU CHOC AMÉLIORÉE

---

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des matériaux thermodurs à tenue au choc améliorée. Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent être obtenus par exemple par réaction d'une résine therm durcissable telle qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs présentent de nombreuses propriétés intéressantes qui les font être utilisés comme adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques. Les matériaux de l'invention comprennent une résine therm dure et un copolymère à blocs ayant au moins un bloc constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle. Ces matériaux peuvent être fabriqués par dissolution du copolymère dans la résine therm durcissable puis on ajoute le durcisseur et on réticule à chaud.

20

[Le problème technique]

Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur assure une température de transition vitreuse,  $T_g$ , élevée, qui confère au matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de réticulation est élevée, plus haute est la  $T_g$  du matériau et par conséquent meilleures sont les propriétés thermomécaniques : plus la température limite d'utilisation du matériau est élevée. Néanmoins pour de nombreuses applications, les propriétés de résistance aux chocs des matériaux époxy sont insuffisantes. De nombreuses solutions ont été développées pour tenter de répondre à ce problème. Parallèlement, si les matériaux Époxy sont dans leur ensemble difficiles à renforcer aux chocs, les plus difficiles sont les matériaux époxy de haute  $T_g$ . De nombreuses études ont été consacrées au

renforcement choc de ces matériaux époxy de haute Tg et ces études concluent que l'addition de caoutchouc à un matériau époxy de haute Tg n'a pas d'effet renforçant. A titre d'exemple de tels matériaux on peut citer les systèmes DGEBA/DDS (Tg=220°C) dans lesquels DDS désigne la diamino diphényl sulphone ou les systèmes DGEBA/MCDEA (Tg=180°C) dans lesquels MCDEA désigne la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline). Dans les matériaux précédents DGEBA désigne le diglycidyl ether du bisphenol A.

[l'art antérieur]

10

On a décrit l'addition de **Caoutchoucs réactifs (ATBN, CTBN)**. Ces abréviations signifient :

CTBN : Carboxyl terminated random copolymer of butadiene and acrylonitrile.

ATBN : Amino terminated random copolymer of butadiene and acrylonitrile.

15

Ces produits sont des oligomères à base de butadiène et d'acrylonitrile terminés soit par des fonctions carboxyles soit par des fonctions amines. Le butadiène a une Tg très basse ce qui est favorable pour obtenir un bon renforcement aux chocs mais il n'est pas miscible avec les résines époxy. Un certain pourcentage d'acrylonitrile est copolymérisé avec le butadiène afin que le produit formé soit initialement miscible avec la résine époxy et donc puisse être aisément incorporé à celle-ci. P. Lovell (Macromol. Symp. 92, Pages 71-81, 1995) et A. Mazouz et coll. Polymer Material Science Engineering, 70, p17, 1994 relatent qu'à l'issue de la réaction de réticulation une partie de l'oligomère fonctionnel forme des particules élastomère et une partie non négligeable reste incorporée dans la matrice. Ceci se traduit par un abaissement de la Tg du matériau obtenu par rapport au réseau époxy pur ce qui n'est pas souhaitable pour les applications nécessitant de bonnes propriétés thermomécaniques. Les domaines d'élastomères formés ont une taille importante classiquement comprise entre 0.5 microns et 5 microns. Le renforcement obtenu n'est pas satisfaisant.

30

Pour toutes ces raisons d'autres solutions pour le renforcement au choc des réseaux époxy ont été recherchées. On peut citer par exemple, P. Lovell

(Macromol. Symp. 92, Pages 71-81, 1995) qui établit que le renforcement par des particules cœur-écorce préformées conduit à de meilleurs résultats.

S'agissant du renforcement par des **particules préformées cœur-écorce (core shell)** : ce sont des particules préformées avec un cœur élastomère de température de transition vitreuse inférieure à  $-20^{\circ}\text{C}$  et une écorce rigide de température de transition vitreuse supérieure à  $50^{\circ}\text{C}$ , portant ou non des fonctions réactives. On définit une fonction réactive comme un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxy. Ces particules de taille bien définie sont ajoutées aux réactifs (époxy et durcisseur). Après réaction, le matériau formé est caractérisé par une dispersion de ces particules au sein de la matrice thermodule. Dans le matériau obtenu les particules d'élastomères ont la même taille qu'au départ, avant la réaction. Ce résultat est bien connu, comme exemple de l'art antérieur le décrivant on peut citer par exemple l'article de Maazouz et coll, Polymer Bulletin 33, pages 67-74, 1994 et de Sue et coll., Rubber-Toughened Plastics, 1993, Pages 259-291 (cf . page 261).

Ces particules préformées sont obtenues par une synthèse en émulsion en deux étapes, le cœur élastomère est synthétisé lors de la première étape, l'écorce est greffée sur le cœur lors de la deuxième étape. Ce procédé de synthèse conduit à des particules dont la taille du cœur varie entre 30 nanomètres et 2 micromètres (Sue et coll., Rubber-Toughened Plastics, 1993, Pages 259-291 (cf . page 261)). De nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la taille du cœur élastomère de la particule pour obtenir un renforcement au choc optimal. Ces études montrent qu'avec des particules préformées un renforcement satisfaisant ne peut être obtenu que pour des tailles de particules supérieures à 120 nanomètres.

Étant donné la taille des domaines d'élastomères dans le matériau obtenu, celui-ci n'est pas transparent. Cette opacité est gênante pour certaines applications. C'est le cas par exemple des applications des matériaux

thermodurs dans les composites où le fabricant souhaite pouvoir constater visuellement la qualité de son assemblage (matériau thermodur + fibres, ou matériau thermodur +charges). On peut également citer l'exemple des applications électroniques des matériaux époxy, l'opacité du matériau est néfaste, elle gêne l'utilisateur.

l'art antérieur a aussi décrit l'addition d'un **Dibloc PEO-PEE** :

Hillmyer et coll. (M. A. Hillmyer, P. M. Lipic, D. A. Hajduk, K. Almdal, F. S. Bates, Journal of American Chemical Society, 1997, 119, 2749-2750) ont conduit des travaux sur des mélanges d'un système thermodurcissable époxy / anhydride phthalique et d'un dibloc A-B où A est le poly(ethylene oxyde) et B le poly(ethyl ethylene) PEO-PEE. Ces auteurs ont montré que le matériau obtenu est caractérisé par une morphologie très particulière. Il est constitué d'une matrice thermodure dans laquelle sont régulièrement répartis des cylindres de PEE ayant tous le même diamètre de 5 à 10 nanomètres, eux-mêmes étant entourés d'une écorce (ou d'une gaine) de PEO d'une épaisseur de quelques nanomètres. Les auteurs ont constaté que les matériaux obtenus étaient transparents mais ils n'ont pas étudié leurs propriétés ni fait allusion aux propriétés qu'ils pourraient présenter.

On a aussi décrit l'addition d'un **dibloc PEO-PEP** dans un système DGEBA-MDA, Lipic PM Bates FS et Hillmyer MA, Journal of the American Chemical Society 1998, 120, 8963-8970. MDA désigne la méthylène diamine. Les travaux et les résultats sont équivalents à ceux du paragraphe précédent.

On a aussi décrit l'addition d'un **copolymère à blocs Polysiloxane-Polycaprolactone** : PCL-b-PDMS-b-PCL et  $(PCL)_2$ -b-PDMS-b- $(PCL)_2$  Könczöl et coll. (Journal of Applied Polymer Science, Vol 54, pages 815-826, 1994) ont étudié des mélanges entre un système époxy / anhydride et un copolymère multibloc PCL-b-PDMS-b-PCL ou  $(PCL)_2$ -b-PDMS-b- $(PCL)_2$  où PCL désigne la polycaprolactone et PDMS le polydiméthylsiloxane. Les auteurs montrent que le matériau obtenu est transparent et que l'addition de 5% à 15%

de copolymère permet une amélioration significative de la résistance au choc du matériau époxy.

L'art antérieur fait également référence à l'utilisation de copolymères à blocs pour compatibiliser des systèmes thermoplastiques/thermodurs. Ainsi, 5 Girard-reydet et coll. , Polymer, 1999, n°40 page 1677, ont étudié des mélanges thermoplastique/thermodur où le thermoplastique est soit le PPE (polyphénylene ether), soit le PEI (polyetherimide) et le système thermodur est le couple DGEBA/MCDEA. Ces mélanges sont fragiles. Les auteurs ont constaté que l'utilisation d'un copolymère à blocs SEBS maléisé, préalablement 10 modifié par réaction sur une monoamine ou une diamine (telle que MCDEA), permettait d'améliorer la résistance aux chocs du mélange thermoplastique /thermodur.

L'art antérieur n'a pas décrit l'addition de copolymères blocs ayant au 15 moins un bloc constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle. On a maintenant trouvé que l'ajout de copolymères blocs ayant au moins un bloc constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle dans des matériaux thermodurs conduisait à des matériaux thermodurs à tenue au choc améliorée. De plus ces matériaux restent transparents et la Tg est conservée 20 ou n'est pas abaissée de plus de 12°C . On peut, en plus du copolymère à blocs constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle, ajouter d'autres copolymères blocs ou des modifiants choc tels que des cœur- écorce, des elastomères fonctionnalisés. Selon la nature de ces modifiants ajoutés en plus le matériau peut ne pas rester transparent mais la résistance au choc est 25 très fortement améliorée.

#### [Brève description de l'invention]

La présente invention concerne un matériau thermodur à tenue au choc 30 améliorée comprenant :

- 99 à 20% d'une résine thermodure,

- 1 à 80% d'un modifiant choc comprenant au moins un copolymère choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:
  - chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
  - M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
  - B est incompatible avec la résine thermodure et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse  $T_g$  est inférieure à la temp d'utilisation du matériau thermodur,
  - S est incompatible avec la résine thermodure, le bloc B et le bloc M et sa  $T_g$  ou sa température de fusion  $T_f$  est supérieure à la  $T_g$  de B.

[Description détaillée de l'invention]

15

**S'agissant du matériau thermodur** il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

20 A titre d'exemple on peut citer les cyanoacrylates, les bismaleimides et les résines époxy réticulées par un durcisseur.

Parmi les cyanoacrylates on peut citer les 2-cyanoacrylic ester qui sont des matériaux thermodurs obtenus par polymérisation du monomère  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$  avec différents groupements R possibles (sans nécessité d'ajouter un durcisseur).

25 Les formulations thermodures de type bismaléimide sont par exemple :  
méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + nadic imide  
méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + phenylacetylene  
méthylènedianiline + anhydride maléique + maléimide.

30 Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction des ces résines

époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des résines et durcisseurs employés.

On entend par **résine époxy**, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-amino phénol, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

On préfère les résines époxy possédant au moins 1.5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur de manière générale on utilise comme durcisseurs les durcisseurs des résines époxy qui réagissent à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante. A titre d'exemples non limitatif on peut citer :

- Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphenyl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivées.
- Les imidazoles



- Les acides polycarboxyliques
- Les polyphénols

S'agissant du dibloc B-M M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseurs. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle le méthacrylate de tertiobutyle. Avantageusement M est constitué de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogenation selon les techniques habituelles.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et

le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles.

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-  
5 1,4.

Le dibloc B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc B-M est avantageusement constitué d'une fraction massique en M comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et  
10 85%.

**S'agissant du tribloc M-B-M**, M est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc M du dibloc B-M. Les deux blocs M du tribloc M-B-M peuvent être identiques ou différents. Ils peuvent être aussi différents par leur masse molaire mais constitués des mêmes monomères. Les  
15 blocs M du tribloc M-B-M peuvent être identiques ou différents du bloc M du dibloc B-M. Le bloc B est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc B du dibloc B-M. Les blocs B du tribloc M-B-M et du dibloc B-M peuvent être identiques ou différents.

Le tribloc M-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être  
20 comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Avantageusement le tribloc M-B-M a les compositions suivantes en M et B exprimées en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 90 et 20% et de préférence entre 85 et 30%.

25 **S'agissant du tribloc S-B-M**, M est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc M du dibloc B-M. Le bloc M du tribloc S-B-M, chaque bloc M du tribloc M-B-M et le bloc M du dibloc B-M peuvent être identiques ou différents. Le bloc B est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc B du dibloc B-M. Les blocs B du  
30 tribloc S-B-M, du tribloc M-B-M et du dibloc B-M peuvent être identiques ou différents.

La Tg ou la Tf de S est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C. A titre d'exemple de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène,  $\alpha$ -méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle. Dans ce dernier cas les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de S et M incompatibles.

Le tribloc S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc S-B-M avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Avantageusement la proportion de modifiant choc est de 1 à 35% pour respectivement 99 à 65% de résine thermodure.

De préférence la proportion de modifiant choc est de 8 à 32% pour respectivement 92 à 68% de résine thermodure.

**Selon une forme préférée de l'invention** le modifiant choc comprend au moins un des copolymères blocs M-B-M, S-B-M et au moins un polymère choisi parmi les cœur-écorce (A), les élastomères fonctionnalisés, les copolymères blocs S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN et CTBN.

**S'agissant du dibloc S-B** les blocs S et B sont incompatibles et ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

**S'agissant du copolymère cœur – écorce (A)** il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au  $\mu\text{m}$  et avantageusement comprise entre 50 et 500 nm. A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (meth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le (meth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère (A) peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(meth)acryliques de polyols tels que le di(meth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au

moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères  
5 fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. A titre d'exemple on peut citer des copolymères cœur – écorce (A) ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur –  
10 écorce (A) ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce (A) ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Des exemples de copolymère (A) ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704.

15 Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% de (A) et l'écorce 30 à 10%.

A titre d'exemple de copolymère (A) on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux  
20 écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

**Selon une deuxième forme préférée de l'invention** le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B. Le modifiant choc comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-  
25 B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

30 **Selon une troisième forme préférée de l'invention** le modifiant choc comprend au moins un copolymère blocs S-B-M et au moins un polymère

cœur- écorce (A). La proportion de coeur écorce par rapport au S-B-M peut être comprise entre 5 pour 1 et 1 pour 4, et de préférence entre 3 pour 1 et 1 pour 2.

**Selon une quatrième forme préférée de l'invention** le modifiant choc  
5 comprend au moins un copolymère blocs S-B-M et au moins un caoutchouc réactif ATBN ou CTBN. La proportion de caoutchouc réactif par rapport au S-B-M peut être comprise entre 5 pour 1 et 1 pour 4, et de préférence entre 3 pour 1 et 1 pour 2.

Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée  
10 par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut  
15 mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en nombre de ces pentablocs est dans les mêmes intervalles que celle des triblocs S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

20

Les matériaux de l'invention peuvent être préparés par mélange de la résine thermodure non encore reticulée et du modifiant choc à l'aide d'un dispositif de mélange conventionnel.

S'agissant des résines époxy les matériaux de l'invention à faible  
25 pourcentage en modifiant choc ( $\leq 10\%$  en masse) peuvent être préparés à l'aide d'un réacteur agité conventionnel. La résine époxy thermodurcissable est introduite dans le réacteur et portée quelques minutes à une température suffisante pour être fluide. Le modifiant choc comprenant les copolymères blocs est ensuite ajouté et malaxé à une température suffisante pour être fluide  
30 jusqu'à sa dissolution complète. Le temps de malaxage dépend de la nature du copolymère ajouté. On ajoute alors le durcisseur et on mélange pendant encore 5 minutes à une température suffisante pour être fluide pour obtenir un mélange

homogène. La réaction époxy-durcisseur commence durant ce mélangeage et il doit donc être fixé aussi court que possible. Ces mélanges sont ensuite coulés et cuits dans un moule.

- Pour les matériaux avec un taux de modifiant choc supérieur à 10% en
- 5 masse, un pré-mélange de la résine thermodurcissable et du modifiant choc contenant 10% en masse de modifiant choc est réalisé selon la méthode suivante : après avoir porté la résine thermodurcissable à une température suffisante pour être fluide pendant quelques minutes, le modifiant choc est
- 10 ajouté et mélangé à une température suffisante pour être fluide jusqu'à sa dissolution complète. La masse de modifiant choc manquant pour atteindre le taux désiré est alors mélangé à ce pré-mélange à l'aide d'une calandre ou d'un mélangeur bi-vis à une température suffisante pour être fluide pendant une
- 15 heure. Le système résine thermodurcissable modifiant choc obtenu est alors refroidi et cryobroyé et le durcisseur est ajouté. Le mélange final est pressé dans un moule à la température de cuisson désirée.

Conditions de cuisson :

Ce sont les conditions habituelles.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans les matériaux thermodurs les additifs habituels/

20

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

- 25 Résine époxy : il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (**DGEBA**) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de groupe hydroxyle pour un groupe époxy de  $n = 0.075$ , commercialisé par la société Ciba Geigy sous la référence commerciale LY556.

- 30 Durcisseur : il s'agit d'un durcisseur amine qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale LONZACURE M-CDEA. Ce

produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 380 g/mol.

#### Modifiants choc

5

**PB** (Polybutadiène) : il s'agit d'un homopolymère de butadiène obtenu par synthèse anionique à l'aide d'un amorceur butyl lithium secondaire, de masse molaire moyenne en nombre 42000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Il est

10 caractérisé par une transition vitreuse de -90°C.

**PMMA** (Polyméthacrylate de méthyle) : il s'agit d'un homopolymère de méthacrylate de méthyle fortement syndiotactique (72%), obtenu par synthèse anionique à l'aide d'un amorceur butyl lithium secondaire, de masse molaire moyenne en nombre 54000 g/mol. Il est caractérisé par une transition vitreuse

15 de 132°C.

**BM1**: il s'agit d'un copolymère dibloc B-M dans lequel B est le polybutadiène et M le PMMA contenant 35% en fraction massique de Polybutadiène et 65% en masse de Polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polybutadiène de masse

20 42000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 75000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente deux transitions vitreuses, l'une de -90°C et l'autre de 132°C.

**SB1** : il s'agit d'un copolymère dibloc S-B dans lequel S est du polystyrène et B du polybutadiène contenant 29% en fraction massique de Polybutadiène et 71% en masse de Polystyrène, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 27000 g/mol et d'un bloc polybutadiène de masse 11000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et

25 dans EP 749.987. Ce produit présente deux transitions vitreuses, l'une de -

30 90°C et l'autre de 95°C.



**SB2** : il s'agit d'un copolymère dibloc S-B dans lequel S est du polystyrène et B du polybutadiène contenant 65% en fraction massique de Polybutadiène et 35% en masse de Polystyrène, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en  
5 nombre 14000 g/mol et d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente deux transitions vitreuses, l'une de -90°C et l'autre de 95°C.

**SB3** : il s'agit d'un copolymère dibloc S-B dans lequel S est du  
10 polystyrène et B du polybutadiène contenant 52% en fraction massique de Polybutadiène et 48% en masse de Polystyrène, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 21000 g/mol et d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et  
15 dans EP 749.987. Ce produit présente deux transitions vitreuses, l'une de -90°C et l'autre de 95°C.

**Core-shell-1 (CS1)** : il s'agit de particules cœur-écorce préformées constituées d'un cœur majoritairement constitué de polybutadiène de diamètre  
20 compris entre 80 et 120 nanomètres et d'une écorce à base de méthacrylate de méthyle commercialisé par la société Métablen sous la référence C140.

**PCL-PDMS-PCL** : Copolymère Polycaprolactone-Polysiloxane-Polycaprolactone de type tribloc PCL-PDMS-PCL :  
il s'agit d'un copolymère tribloc produit et commercialisé par la société  
25 Goldschmidt sous la référence Tegomer H-Si 6440. Il a une masse molaire de 6500 g/mol.

**SBM1** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 22% en fraction massique de Polystyrène, 9% en fraction massique de Polybutadiène et 69%  
30 en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 27000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 11000 g/mol et d'un bloc

polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 84000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

5            **SBM2** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 12% en fraction massique de Polystyrène, 18% en fraction massique de Polybutadiène et 70% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre  
10 14000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 85000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

15            **SBM3** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 24% en fraction massique de Polystyrène, 26% en fraction massique de Polybutadiène et 50% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre  
20 21000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 43000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

25

Réalisation des mélanges contenant seulement des Core-Shell comme modifiant choc:

Les particules cœur-écorce sont dispersées dans la DGEBA à l'aide d'un ultra-turax à 5000 tours/min. Les cycles sont de 10 minutes de mélangeage  
30 suivies de 10 minutes de repos, le temps final de dispersion étant de 3 heures. D'autre part, le récipient contenant DGEBA et Core-Shell est continuellement plongé dans un bain de glace pour éviter tout échauffement. Le mélange est

alors porté à 100°C (au-dessus de la température de fusion de l'amine) et la diamine est dispersée pendant 10 minutes à l'aide de l'ultra-turax à 5000 tours/minute. Le mélange est ensuite coulé dans un moule et cuit.

#### 5 Réalisation des autres mélanges

Les mélanges à faible pourcentage en modifiant choc ( $\leq 10\%$  en masse) ont été préparés à l'aide d'un réacteur. La DGEBA est introduite dans le réacteur et portée quelques minutes à 135°C. Le modifiant choc est ensuite ajouté et malaxé à 135°C jusqu'à sa dissolution complète. Le temps de malaxage dépend de la nature du modifiant choc ajouté. Dans notre cas, il était au maximum de 12 heures. On ajoute alors le durcisseur diamine et on mélange pendant encore 5 minutes à 135°C pour obtenir un mélange homogène. La réaction époxy-amine commence durant ce mélangeage et il doit donc être fixé aussi court que possible. Ces mélanges sont ensuite coulés et cuits dans un moule. Pour les mélanges avec un taux de modifiant choc supérieur à 10% en masse, un pré-mélange DGEBA-modifiant choc contenant 10% en masse de modifiant choc est réalisé selon la méthode suivante : après avoir porté la DGEBA à 135°C pendant quelques minutes, le modifiant choc est ajouté et mélangé à 135°C jusqu'à sa dissolution complète. La masse de modifiant choc manquant pour atteindre le taux désiré est alors mélangé à ce pré-mélange à l'aide d'une calandre ou d'un mélangeur bi-vis à 135°C pendant une heure. Le système DGEBA-modifiant choc obtenu est alors refroidi et cryobroyé et la poudre d'amine est ajoutée. Le mélange final est pressé dans un moule à la température de cuisson désirée.

25

#### Conditions de cuisson :

Les mélanges à 10% d'additifs sont préculs pendant 14 heures à 135°C et post-cuits pendant 4 heures à 190°C.

Les mélanges à 30% d'additifs sont préculs pendant 20 heures à 135°C et post-cuits pendant 4 heures à 190°C.

30

#### Mesure du renforcement au choc – mesure de K1C

La mesure du KIC a été réalisée à température ambiante sur des échantillons entaillés de flexion trois points suivant la procédure proposée par Williams et Cawood (Polymer Testing, 9 (1990) 15-26). Les éprouvettes sont pré entaillées avec une scie diamantée. Une fissure plus fine est réalisée sur  
5 les échantillons, serrés dans un étau, à l'aide d'une lame de rasoir sur laquelle on donne un léger choc provoquant la fissuration. Cela permet d'obtenir un fond de fissure très fin, proche d'une fissure naturelle. La profondeur de l'entaille totale est mesurée à l'aide d'une loupe binoculaire.

10 Mesure de la température de transition vitreuse, Tg par analyse thermomécanique :

Le mesure de Tg a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil Rhéométrics (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédiques  
15 (1\*2.5\*34mm<sup>3</sup>) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1Hz. La température de transition vitreuse est prise au maximum de tan δ.

Mesure de gonflement :

20 Un échantillon de forme parallélépipédique de dimension 20x20x1 mm est placé dans un bêcher de 100ml rempli de toluène pendant une durée de 15 jours. Le bêcher est maintenu hermétiquement clos, à température ambiante. Après 15 jours d'immersion l'échantillon est prélevé et sa masse contrôlée. Le pourcentage de gonflement est obtenu par l'équation suivante :

25 
$$\% \text{gonflement} = (m_{15\text{jours}} - m_{\text{initiale}}) / m_{\text{initiale}}$$

L'échantillon est ensuite séché et pesé à nouveau afin de contrôler qu'aucun des constituants du matériau n'a été solubilisé par le toluène.

30 **Exemple 1 : Intérêt des diblocs BM et des triblocs SBM par rapport aux autres additifs connus.**

Les différentes formulations reportées dans le tableau 1 ont été préparées suivant le protocole expérimental décrit précédemment. Les résultats sont dans le tableau 2.

5 Commentaires :

Le matériau thermodur non renforcé (témoin 1) est un matériau transparent, de très haute Tg mais fragile. L'addition d'homopolymère Polybutadiène à hauteur de 5 ou 10% présente une difficulté. Lors de l'étape d'incorporation de l'homopolymère à la DGEBA, la dissolution du premier dans le deuxième n'est pas parfaite. On n'obtient pas un mélange parfaitement homogène. Après cuisson le matériau est opaque et présente un renforcement quasiment nul (témoin 2 et 3). En revanche, l'incorporation d'homopolymère PMMA est aisée. Le mélange PMMA/DGEBA est homogène et transparent, le matériau reste parfaitement transparent après cuisson. Le matériau ne présente cependant aucun renforcement significatif que l'on ajoute 5% ou 10% de PMMA (témoins 4 et 5). Le témoin 5 a une Tg inférieure à celle du matériau de référence (témoin 1), 174°C et 187°C respectivement. Cet abaissement est relativement limité. L'addition de 5 ou 10% de Core shell (témoins 6 et 7) ne présentent pas de difficulté, le mélange initial a un aspect homogène. Après cuisson le matériau a une Tg élevée très proche de celle de la référence, mais le matériau est devenu opaque et aucun renforcement au choc n'est observé. Les résultats obtenus avec ces différents matériaux confirment qu'il est difficile de renforcer un matériau thermodur de haute Tg, en conservant sa transparence et en n'abaissant pas significativement sa température de transition vitreuse.

25 Il est surprenant de constater que l'addition de dibloc B-M PMMA-*b*-PB conduit à un matériau renforcé par rapport au matériau additivé de PB, de PMMA ou de Core-shell. En effet, le matériau de l'essai 1 a un K<sub>1</sub>C de 0.95 alors que tous les témoins ont un K<sub>1</sub>C compris entre 0.6 et 0.7 très voisin du matériau époxy pur.

30 Il est à noter que le renforcement obtenu avec le dibloc PMMA-*b*-PB ne peut pas être obtenu avec n'importe quel dibloc puisque le matériau de l'essai 2 réalisé avec un dibloc S-B PS-*b*-PB ne présente aucun renforcement. Il est

également à noter que l'incorporation du dibloc PS-*b*-PB n'est pas aisée et que le matériau après cuisson est opaque.

L'addition d'un dibloc B-M PMMA-*b*-PB conduit non seulement à un renforcement de la matrice époxy mais elle permet de plus de conserver la transparence du matériau ce qui est crucial dans certaines application de ces matériaux.

L'essai 3 réalisé avec un additif tel que décrit dans l'art antérieur le plus proche, un copolymère à bloc de type Polycaprolactone-*b*-Polydiméthylsiloxane-*b*-Polycaprolactone, conduit à un matériau transparent, bien que l'incorporation de l'additif présente une difficulté : le mélange DGEBA/additif a tendance à mousser lors de la phase d'incorporation ce qui contraint l'utilisateur à arrêter fréquemment l'agitation pour laisser retomber la mousse formée. Ce matériau présente un bon renforcement au choc comme décrit dans l'art antérieur. La Tg du matériau est de 164°C. Cette Tg est égale à celle du matériau réalisé au cours de l'essai 1 avec le dibloc PMMA-*b*-PB. A Tg égales, nous constatons que le dibloc B-M PMMA-*b*-PB conduit à un renforcement supérieur ( $K1C=0.95$ ) à celui apporté par le copolymère à bloc Polycaprolactone-*b*-Polydiméthylsiloxane-*b*-Polycaprolactone ( $K1C=0.85$ ). Cet écart est bien supérieur à l'erreur expérimentale et démontre donc la supériorité de cet additif par rapport à ceux décrits précédemment.

Les essais 4, 5, 6 réalisés avec des copolymères tribloc S-B-M PMMA-*b*-PB-*b*-PS conduisent tous à des matériaux transparents. L'incorporation de l'additif ne présente aucune difficulté. Nous avons constaté que les matériaux réalisés présentent des Tg supérieures à celles des matériaux des essais 1 et 3 ce qui est un avantage important. Ces hautes Tg ne sont pas obtenues au détriment du renforcement puisque l'essai 6 présente le meilleur renforcement que nous ayons obtenu.

#### Conclusion :

Les copolymères à blocs comprenant un bloc M en PMMA (PMMA-*b*-PB et PMMA-*b*-PB-*b*-PS) conduisent à un renforcement significatif de la matrice et préservent la transparence du matériau. Par rapport aux copolymères de

natures chimiques différentes décrits dans l'art antérieur, ces copolymères permettent d'obtenir soit un renforcement supérieur et une Tg plus élevée, soit une Tg égale et un renforcement supérieur. Ces résultats illustrent l'intérêt de l'invention.

5

Tableau 1

Référence	DGEBA	Amine	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (Masse)	Modifiant choc (%) poids
Témoin 1	80.21	39.84	aucun		
Témoin 2	76.17	37.83	PB	5.98	5
Témoin 3	60.14	29.88	PB	10.08	10
Témoin 4	76.15	37.82	PMMA	6.02	5
Témoin 5	78.18	38.82	PMMA	13	10
Témoin 6	165.03	81.96	Core-shell.1	13	5
Témoin 7	156.34	77.58	Core-shell.1	26.03	10
Essai 1	72.19	35.89	BM1	11.97	10
Essai 2 comp	72.25	35.89	SB1	11.96	10
Essai 3 comp	72.15	35.83	PCL-PDMS- PCL	12.05	10
Essai 4	72.12	35.83	SBM.1	12	10
Essai 5	72.11	35.85	SBM.2	12	10
Essai 6	72.15	35.85	SBM.3	12	10

10

15

5

Tableau 2

Référence	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (%)	Transparence	K1C	Tg
Témoin 1	aucun		Oui	0.65	187
Témoin 2	PB	5	Non	0.65	
Témoin 3	PB	10	Non	0.7	
Témoin 4	PMMA	5	Oui	0.65	
Témoin 5	PMMA	10	Oui	0.65	174
Témoin 6	Core-shell-1	5	Non	0.66	182
Témoin 7	Core-shell-1	10	Non	0.7	183
Essai 1	BM1	10	Oui	0.95	164
Essai 2 comp	SB1	10	Non	0.65	
Essai 3 comp	PCL-PDMS- PCL	10	Oui	0.85	164
Essai 4	SBM.1	10	Oui	0.77	175
Essai 5	SBM.2	10	Oui	0.88	178
Essai 6	SBM.3	10	Oui	1.01	184

10

### Exemple 2 : Effets de synergie apportés par les SBM

Les différentes formulations reportées dans le tableau 3 ont été  
 15 préparées suivant le protocole expérimental décrit précédemment. Les résultats  
 obtenus sont reportés dans le tableau 4.

#### Commentaires :

Nous constatons un comportement très singulier des mélanges  
 20 constitués de deux copolymères diblocs dont au moins l'un des deux



copolymères contient un bloc PMMA. En effet, les matériaux réalisés à partir d'un mélange d'un dibloc S-B et d'un dibloc B-M ne présentent pas de renforcement significatif par rapport au matériau époxy non additivé alors que  
5 B-M PMMA-*b*-PB présentent un renforcement significatif. De plus, le matériau n'est pas transparent.

En revanche, les trois matériaux réalisés à partir d'un mélange d'un dibloc PS-*b*-PB (S-B) et d'un tribloc PS-*b*-PB-*b*-PMMA (S-B-M) présentent un renforcement significatif et de manière surprenante nous constatons que dans  
10 les trois cas étudiés (essai 9, 10 et 11) le matériau qui contient 10% d'additif (S-B)+S-B-M a une résistance plus importante que le matériau réalisé à partir de 10% de tribloc S-B-M alors que le S-B utilisé seul n'a aucun effet renforçant. Nous en concluons qu'il existe un effet de synergie surprenant. Cet effet est d'autant plus intéressant que la transparence du matériau est préservée. La  
15 mesure de la Tg des matériaux montre que l'addition d'un mélange S-B+S-B-M a un effet minime sur la transition vitreuse du matériau. L'invention permet d'obtenir un renforcement significatif sans perte de la transparence et avec une réduction minime de la température d'utilisation du matériau.

L'essai 11 est également particulièrement intéressant et surprenant.  
20 Alors que le Core-shell.1 n'apporte aucun effet renforçant qu'il soit ajouté à hauteur de 5 ou 10 % (Témoins 6 et 7) lorsqu'il est ajouté à hauteur de 5% avec 5% de tribloc S-B-M, le matériau obtenu a une résistance au choc exceptionnelle ( $K_{IC} = 1.4$ ). Nous constatons donc à nouveau un effet de synergie particulièrement surprenant apporté par le tribloc S-B-M.

Tableau 3

Référence	DGEBA	Amine	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (Masse)	Modifiant choc (%) poids
Essai 7 comp			BM1 + SB3		7 + 3
Essai 8	81	40.23	SBM1 + SB1	10.78 +2.7	8 + 2
Essai 9	80.99	40.23	SBM2 + SB2	10.78 +2.7	9 + 1
Essai 10	72.16	35.82	SBM3 + SB3	7.81 +4.21	6.5 + 3.5
Essai 11	156.38	77.64	SBM2 + Core-shell.1	13.03 +13	5 + 5

5

Tableau 4

Référence	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (%)	Transparence	K1C	Tg
Essai 7 comp	BM1 + SB3	7 + 3	non	pas de renf	
Essai 8	SBM1 + SB1	8 + 2	Oui	0.81	178°C
Essai 9	SBM2 + SB2	9 + 1	Oui	0.96	183°C
Essai 10	SBM3 + SB3	6.5 + 3.5	Oui	1.04	
Essai 11	SBM2 + Core-shell.1	5 + 5	Non	1.4	

10

**Exemple 3 : Intérêt de l'augmentation du pourcentage d'additifs**

Les différentes formulations reportées dans le tableau 5 ont été préparées suivant le protocole expérimental décrit précédemment.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 6.

Commentaires :

Par rapport au Témoin 1 qui ne contient pas d'additifs, les essais 12 et 13 qui contiennent un mélange de tribloc PS-*b*-PB-*b*-PMMA (S-B-M) et de  
5 dibloc PS-*b*-PB (S-B) à hauteur de 30% présentent un renforcement au choc très important. Ce renforcement est bien supérieur aux niveaux obtenus avec ces additifs ou avec d'autres introduits à hauteur de 10%. Nous constatons que l'introduction de cette quantité significative d'additifs ne perturbe pas la transparence du matériau final.

10 D'autre part, une caractéristique essentielle d'un matériau thermodur à base d'époxy est sa résistance aux solvants. Il est important que le matériau soit bien sûr non soluble mais qu'en plus il présente un gonflement limité dans les solvants. Pour cela nous avons choisi le toluène qui est un solvant qui ne gonfle pas le matériau epoxy témoin et qui en revanche est un excellent solvant  
15 des triblocs S-B-M et des diblocs S-B. Ce test est donc particulièrement sévère. Le gonflement dans le toluène des matériaux obtenus lors des essais 12 et 13 ont été déterminés suivant la méthode décrite précédemment. Non seulement nous observons que les additifs ne sont pas extraits par une immersion prolongée du matériau dans le toluène, mais nous constatons de  
20 plus que ces matériaux présentent un gonflement aussi faible que le matériau époxy pur de référence. Par conséquent, l'addition de 30% d'additif tels que décrits dans la présente invention n'a aucun effet néfaste sur la résistance au gonflement dans le toluène du matériau et permet un renforcement considérable.

Tableau 5

Référence	DGEBA	Amine	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (Masse)	Modifiant choc (%) poids
Témoin 1	80.21	39.84	aucun		
Essai 12	70.01	34.77	SBM1 + SB1	35.87 +8.97	24 + 6
Essai 13	73.15	36.33	SBM2 + SB2	42.15 +4.68	27 + 3

5

Tableau 6

Référence	Modifiant choc (Nature)	Modifiant choc (%) poids	Transparence	K1C	Taux de Gonflement dans le toluène
Témoin 1	aucun		oui	0.65	1 %
Essai 12	SBM1 + SB1	24 + 6	oui	1.53	1 %
Essai 13	SBM2 + SB2	27 + 3	oui	1.27	1 %

## REVENDICATIONS

- 1 Matériau thermodur à tenue au choc améliorée comprenant :
- 99 à 20% d'une résine thermodure,
  - 5 • 1 à 80% d'un modifiant choc comprenant au moins un copolymère choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:
    - chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
    - 10 ➤ M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
    - B est incompatible avec la résine thermodure et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la temp d'utilisation du matériau thermodur,
    - 15 ➤ S est incompatible avec la résine thermodure, le bloc B et le bloc M et sa Tg ou sa température de fusion Tf est supérieure à la Tg de B.
- 2 Matériau selon la revendication 1 dans lequel les blocs M des copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 60%.
- 20 3 Matériau selon la revendication 1 ou 2 dans lequel les blocs M des copolymères à blocs comprennent des monomères réactifs, avantageusement le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate de tertibutyle.
- 25 4 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la Tg des blocs B des copolymères à blocs est inférieure à 0°C.
- 5 Matériau selon la revendication 4 dans lequel la Tg des blocs B des copolymères à blocs est inférieure à -40°C.
- 30 6 Matériau selon la revendication 5 dans lequel les blocs B des copolymères à blocs sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

7 Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 dans lequel les diènes du bloc B sont hydrogénés.

5 8 Matériau selon la revendication 4 dans lequel le bloc B est constitué de poly(acrylate de butyle).

9 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C.

10

10 Matériau selon la revendication 9 dans lequel la Tg ou la Tf de S est supérieure à 50°C.

11 Matériau selon la revendication 10 dans lequel S est du polystyrène.

15

12 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

20

13 Matériau selon la revendication 12 dans lequel la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 20000 g/mol et 200000 g/mol.

25 14 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de modifiant choc est de 1 à 35% pour respectivement 99 à 65% de résine thermodure.

30 15 Matériau selon la revendication 14 dans lequel la proportion de modifiant choc est de 8 à 32% pour respectivement 92 à 68% de résine thermodure.

16 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le modifiant choc comprend au moins un des copolymères blocs M-B-M, S-B-M et au moins un polymère choisi parmi les cœur-écorce (A), les élastomères fonctionnalisés, les copolymères blocs S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN ou CTBN.

17 Matériau selon la revendication 16 dans lequel les blocs S et B du dibloc S-B sont ceux des revendications 1 et 4 à 11.

18 Matériau selon la revendication 17 dans lequel le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

19 Matériau selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B.

20 Matériau selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un polymère cœur-écorce (A).

21 Matériau selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M, au moins un caoutchouc réactif ATBN ou CTBN et éventuellement un copolymère bloc S-B.

22 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel tout ou partie du tribloc S-B-M est remplacée par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M.

23 Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la résine thermodure provient de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08L63/00 C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 316299 A (NOF CORP), 9 December 1997 (1997-12-09) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 245858 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 24 September 1996 (1996-09-24) abstract	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2001

Date of mailing of the international search report

10/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01517

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; KURAMOUCHI, T ET AL: "Modification of instant adhesive in blending of cyanoacrylate and SIS-g-MMA" XP002162276 STN; abstract no 121:59130 abstract	1
A	& NIPPON SETCHAKU GAKKAISHA, vol. 30, pages 207-213, ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 508 (C-0897), 24 December 1991 (1991-12-24) & JP 03 223377 A (TERUMO CORP;OTHERS: 01), 2 October 1991 (1991-10-02) abstract ---	1
A	QIAN J Y ET AL: "SYNTHESIS AND APPLICATION OF CORE-SHELL PARTICLES AS TOUGHENING AGENTS FOR EPOXIES" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE,US,JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, vol. 58, no. 2, 10 October 1995 (1995-10-10), pages 439-447, XP000538689 ISSN: 0021-8995 page 439 -page 447 ---	1
A	GB 2 310 214 A (KOBE STEEL EUROP LTD) 20 August 1997 (1997-08-20) claims; example 3 ---	1
A	US 4 916 174 A (YOSHIZUMI AKIRA ET AL) 10 April 1990 (1990-04-10) column 3, line 11 -column 4, line 45; claims; examples ---	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01517

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09316299	A	09-12-1997	NONE	
JP 08245858	A	24-09-1996	NONE	
JP 03223377	A	02-10-1991	JP 2084349 C JP 7122048 B	23-08-1996 25-12-1995
GB 2310214	A	20-08-1997	NONE	
US 4916174	A	10-04-1990	JP 1178547 A JP 2877309 B2 DE 3889315 D1 DE 3889315 T2 EP 0325022 A2 KR 9106036 B1 US 5216077 A	14-07-1989 31-03-1999 01-06-1994 08-09-1994 26-07-1989 12-08-1991 01-06-1993

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 01/01517

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08L63/00 C08L53/00

**Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB**

### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 316299 A (NOF CORP), 9 décembre 1997 (1997-12-09) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 janvier 1997 (1997-01-31) & JP 08 245858 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 24 septembre 1996 (1996-09-24) abrégé	1

**Y** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**X** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou clé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2001

**Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale**

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deraedt, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 01/01517

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE CHEMABS 'en ligne! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; KURAMOCHI, T ET AL: "Modification of instant adhesive in blending of cyanoacrylate and SIS-g-MMA" XP002162276 STN; abstract no 121:59130 abrégé	1
A	& NIPPON SETCHAKU GAKKAISHA, vol. 30, pages 207-213,	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 508 (C-0897), 24 décembre 1991 (1991-12-24) & JP 03 223377 A (TERUMO CORP; OTHERS: 01), 2 octobre 1991 (1991-10-02) abrégé	1
A	QIAN J Y ET AL: "SYNTHESIS AND APPLICATION OF CORE-SHELL PARTICLES AS TOUGHENING AGENTS FOR EPOXIES" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, US, JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, vol. 58, no. 2, 10 octobre 1995 (1995-10-10), pages 439-447, XP000538689 ISSN: 0021-8995 page 439 -page 447	1
A	GB 2 310 214 A (KOBE STEEL EUROP LTD) 20 août 1997 (1997-08-20) revendications; exemple 3	1
A	US 4 916 174 A (YOSHIKUMI AKIRA ET AL) 10 avril 1990 (1990-04-10) colonne 3, ligne 11 -colonne 4, ligne 45; revendications; exemples	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01517

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 09316299	A	09-12-1997	AUCUN	
JP 08245858	A	24-09-1996	AUCUN	
JP 03223377	A	02-10-1991	JP 2084349 C JP 7122048 B	23-08-1996 25-12-1995
GB 2310214	A	20-08-1997	AUCUN	
US 4916174	A	10-04-1990	JP 1178547 A JP 2877309 B2 DE 3889315 D1 DE 3889315 T2 EP 0325022 A2 KR 9106036 B1 US 5216077 A	14-07-1989 31-03-1999 01-06-1994 08-09-1994 26-07-1989 12-08-1991 01-06-1993